



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09077780 A**(43) Date of publication of application: **25.03.97**

(51) Int. Cl.

**C07F 7/18
C09K 3/18**(21) Application number: **07256893**(22) Date of filing: **08.09.95**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor: **MATSUMURA KAZUYUKI
ASAI MITSUO
ICHINOHE SEIJI****(54) PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE
ORGANOSILICON COMPOUND****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound that has excellent water solubility and storage stability, can be used as a water absorption-preventive agent for porous materials only by diluting the compound with water, and has excellent water repellency and water absorption-preventive effect by its coating or impregnation.

SOLUTION: This water-soluble organosilicon compound is obtained by cohydrolyzing, in the presence of an

organic or inorganic acid, (A) 1-30 pts.wt. of an alkyltrialkoxysilane of the formula $R^1Si(OR^2)_3$ (R^1 is a monovalent saturated hydrocarbon group, R^2 is an alkyl group) or its partial hydrolyzate, (B) 70-90 pts.wt. of an alkoxy group-containing siloxane of the formula $R^{3a}(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (R^3 is an alkyl group) and (C) 1-20 pts.wt. of an amino group containing alkoxysilane of the formula of $R^4R^5NR^6-SiR^7n(OR^2)_{3-n}$ (R^4 and R^5 are each a hydrogen atom, alkyl group or aminoalkyl group; R^6 is a divalent hydrocarbon group; R^7 is an alkyl group).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77780

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/18			C 0 7 F 7/18	B G M
C 0 9 K 3/18	1 0 4		C 0 9 K 3/18	1 0 4
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平7-256893

(22)出願日 平成7年(1995)9月8日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 松村 和之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

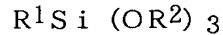
(54)【発明の名称】 水溶性有機ケイ素化合物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

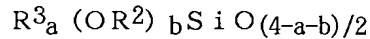
【解決手段】 (A) $R^1Si(OR^2)_3$ (式中 R^1 は1価飽和炭化水素基、 R^2 はアルキル基である。)で示されるアルキルトリアルコキシシラン又はその部分加水分解物1~30重量部と、(B) $R^3_a(OR^2)_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (R^3 はアルキル基である。)で示されるアルコキシ基含有シロキサン70~90重量部と、(C) $R^4R^5NR^6-SiR^7_n(OR^2)_{3-n}$ (R^4 , R^5 はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアミノアルキル基、 R^6 は2価炭化水素基、 R^7 はアルキル基である。)で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物1~20重量部を有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解させることを特徴とする水溶性有機ケイ素化合物の製造方法。

【効果】 これらの化合物は、優れた水溶性と保存安定性を有し、水に希釈するだけで多孔性材料に対する吸水防止剤として使用でき、塗布又は含浸して優れた撥水性、吸水防止効果を与える。

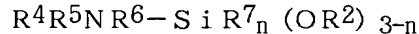
【特許請求の範囲】



(但し、式中 R^1 は炭素原子数7～18の1価飽和炭化水素基、 R^2 は炭素原子数1～4のアルキル基である。)で示されるアルキルトリアルコキシシラン又はそ※



(但し、式中 R^2 は上記と同様であり、 R^3 は炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は0.75～1.5、 b は0.2～2で、かつ $0.9 < a + b < 3.4$ を満足す★



(但し、式中 R^2 は上記と同様であり、 R^4 、 R^5 はそれぞれ水素原子、同種もしくは異種の炭素原子数1～15のアルキル基又はアミノアルキル基、 R^6 は炭素原子数1～18の2価炭化水素基、 R^7 は炭素原子数1～4のアルキル基である。 n は0又は1である。)で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物1～20重量部を有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解させることを特徴とする水溶性有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項2】 (A)成分の式(1)のアルキルトリアルコキシシラン又はその部分加水分解物を有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させた後、その加水分解物に

(B)成分の式(2)のアルコキシ基含有シロキサンを混合し、そこに有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させ、最後に(C)成分の式(3)のアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物と反応させることを特徴とする請求項1記載の水溶性有機ケイ素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔性材料に吸水防止性を付与する水系吸水防止剤、種々の塗料や仕上材のプライマーとして好適に利用できる水溶性有機ケイ素化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、多孔性材料、特に多孔性土木建築材料に吸水防止性を付与する方法としては、シリコン系、アクリル系、ウレタン系、エステル系、油脂系の樹脂あるいはモノマーを溶解させたものを材料に塗布・含浸させ乾燥する方法が知られている。これらの中ではシリコン系のものが多く使われており、特に溶剤希釈型のシリコン系吸水防止剤が主流を占めている。

【0003】しかしながら、溶剤希釈型では火災、爆発、中毒などの危険性があり、また地球環境の保護や資源の活用面からも溶剤を使用しない吸水防止剤の開発が望まれており、特に高性能の水系吸水防止剤の開発が強く望まれている。

【0004】最近、水系吸水防止剤としては、特開平1-292089号公報、特開平5-156164号公

* * 【請求項1】 (A)下記一般式(1)

(1)

※の部分加水分解物1～30重量部と、(B)下記一般式(2)

(2)

★る正数である。)で示されるアルコキシ基含有シロキサン70～90重量部と、(C)下記一般式(3)

(3)

報、特開平5-221748号公報にアルキルトリアルコキシシランを水中乳化させた長期安定なエマルジョンが開示されている。しかし、このエマルジョンには加水分解反応の非常に遅いアルコキシシランが使用されているため、材料へ塗布した場合、含浸性は良いものの、材料表面でのシランの揮散が起こり、表面撥水性がなくなり、水濡れ、汚れの付着、凍害によるポップアップなどが生じ、耐久性の面で欠点がある上、外観が乳白色であるなどの問題点もある。

20 【0005】一方、上記のようなエマルジョンタイプのものでない均一水溶液タイプのものが特開昭61-162553号公報あるいは特開平4-249588号公報に開示されている。これらは水で希釈する際に透明な混合物を生じさせた組成物である。

【0006】しかし、上記特開昭61-162553号公報の組成物は、水で希釈すると重合反応が速く進行するため、保存安定性が悪く、希釈後1日以内に使用しなければならず、実使用に耐えない。更に、重合反応が速いので、分子量が大きくなって材料への含浸性が悪くなり、ひいては材料表面に濡れ斑を発生するという欠点がある。

【0007】また、特開平4-249588号公報の組成物は、水溶性アミノ基含有カップリング剤と炭素鎖の短いアルキルトリアルコキシシランからなっているため、保存安定性には優れているが、撥水成分としては低級のアルキル基しかないため、撥水性に劣るという欠点がある。更に、アミノ基含有カップリング剤成分が多いため、材料に濡れ色が残ったり、木材等の黄変が著しい等の問題点も有している。

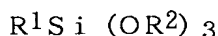
40 【0008】従って、上記吸水防止剤は、いずれも満足な性能を有するとは言い難いものであった。

【0009】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、多孔性材料への含浸性、吸水防止性能及び撥水性付与効果に優れ、水系吸水防止剤として好適に利用することができる水溶性有機ケイ素化合物の製造方法を提供することを目的とする。

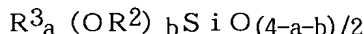
【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)

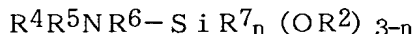
3



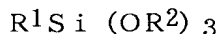
(但し、式中 R^1 は炭素原子数7～18の1価飽和炭化水素基、 R^2 は炭素原子数1～4のアルキル基である。)で示されるアルキルトリアルコキシシラン又はその*



(但し、式中 R^2 は上記と同様であり、 R^3 は炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は0.75～1.5、 b は0.2～2で、かつ $0.9 < a+b < 3.4$ を満足す*



(但し、式中 R^2 は上記と同様であり、 R^4 、 R^5 はそれぞれ水素原子、同種もしくは異種の炭素原子数1～15のアルキル基又はアミノアルキル基、 R^6 は炭素原子数1～18の2価炭化水素基、 R^7 は炭素原子数1～4のアルキル基である。 n は0又は1である。)で示されるアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解物1～20部を有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解させた有機ケイ素化合物、特に好ましくは(A)成分の式(1)のアルキルトリアルコキシシラン又はその部分加水分解物を有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させた後、該加水分解物と(B)成分の式(2)のアルコキシ基含有シロキサンを混合し、有機酸又は無機酸の存在下で加水分解させ、該加水分解物を(C)成分の式(3)のアミノ基含有アルコキシシラン又はその部分加水分解★

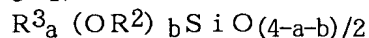
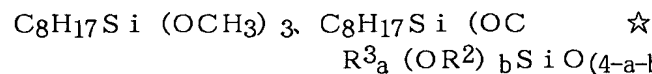


(但し、式中 R^1 は炭素原子数7～18の1価飽和炭化水素基、 R^2 は炭素原子数1～4のアルキル基である。)で示されるアルキルトリアルコキシシラン又はその部分加水分解物である。

【0012】上記式(1)のアルキルトリアルコキシシランにおいて、 R^1 は炭素原子数7～18、好ましくは7～10の1価飽和炭化水素基、好ましくはアルキル基であり、炭素原子数が7より少ないと撥水性が弱くなり、重合も進行しすぎ、18を超えると製造が難しくなる。 R^1 としては、直鎖状でも分枝状でもよく、また環状であってもよく、例えば C_7H_{15} 、 C_8H_{17} 、 C_9H_{19} 、 $C_{10}H_{21}$ 等が挙げられる。

【0013】 R^2 は炭素原子数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。

【0014】このような式(1)のアルキルトリアルコキシシランの具体例としては、下記化合物を挙げることができる。



(但し、式中 R^2 は上記と同様であり、 R^3 は炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は0.75～1.5、 b は0.2～2で、かつ $0.9 < a+b < 3.4$ を満足する正数である。)で示されるアルコキシ基含有シロキサンである。

4

(1)

*の部分加水分解物1～30部(重量部、以下同様)と、下記一般式(2)

(2)

※の正数である。)で示されるアルコキシ基含有シロキサン70～90部と、下記一般式(3)

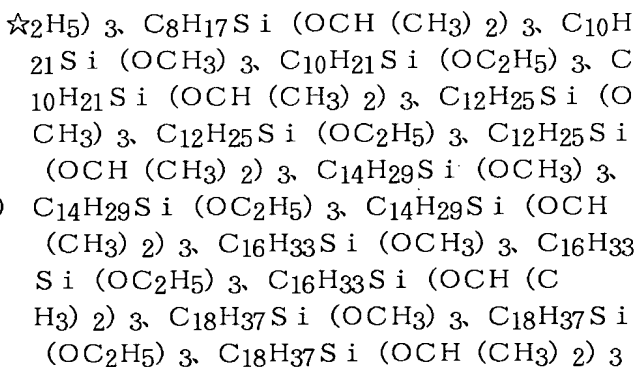
(3)

10★物と反応させることにより得られる水溶性有機ケイ素化合物が、それ自体が水溶性で水溶解時の均一性に優れ、単に使用時に水で希釈するだけで利用でき、しかも水で希釈後の保存安定性も良い上、多孔性材料への浸透性がよく、撥水耐久性を向上し得、かつ材料表面での揮散を抑えることができるため、水濡れ、汚れの付着、凍害によるポップアップ等を防止し得ること、また木材等の有機質材料に処理した場合も黄変が少なく、それ故、多孔性材料への含浸性が良好で、かつ吸水防止性能及び撥水性付与効果に優れたものであることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の水溶性有機ケイ素化合物を得るための

(A)成分は、下記一般式(1)

(1)



【0015】また、(A)成分として当該技術分野において周知であるように、上記シランを部分加水分解縮合したオリゴマーを用いることができる。なお、部分加水分解物のケイ素原子の数は2～10、特に2～4であることが好ましい。

40 【0016】本発明では、上記式(1)で示される各種シランを単独で使用しても2種類以上の混合物を使用してもよいし、混合シランの部分加水分解物を使用してもよい。

☆ 【0017】(B)成分は、下記一般式(2)

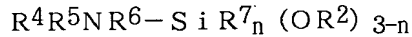
(2)

【0018】上記式(2)中の R^2 としては、上記式(1)と同様の基が挙げられる。また、 R^3 は炭素数1～6のアルキル基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、

50

イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。これらの中で特にメチル基、エチル基が望ましい。

【0019】上記式(2)のアルコキシ基含有シロキサンは、通常の方法で合成することができるが、特に有利であるのは水中で炭素原子数1~6のアルキルトリクロロシラン単独あるいはその混合物とメタノール又はエタ*



(但し、式中R²は上記と同様であり、R⁴、R⁵はそれぞれ水素原子、同種もしくは異種の炭素原子数1~15のアルキル基又はアミノアルキル基、R⁶は炭素原子数1~18の2価炭化水素基、R⁷は炭素原子数1~4のアルキル基である。nは0又は1である。)で示されるアミノ基含有アルコキシシランである。

【0022】上記式(3)中のR⁴、R⁵としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノブチル基等が挙げられる。R⁶としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が挙げられる。R⁷としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0023】このような上記式(3)のアミノ基含有アルコキシシランの具体例としては、

H₂N(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、H₂N(CH₂)₂Si(OCH₂CH₃)₃、H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、H₂N(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₅Si(OCH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₅Si(OCH₂CH₃)₃、H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、CH₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃、H₂N(CH₂)₂SiCH₃(OCH₃)₂、H₂N(CH₂)₂SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、H₂N(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂、H₂N(CH₂)₃SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、CH₃NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂、CH₃NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、CH₃NH(CH₂)₅SiCH₃(OCH₃)₂、CH₃NH(CH₂)₅SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂、H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₃)₂、C₄H₉NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃SiCH₃(OCH₂CH₃)₂

*ノールとの反応により得られるものである。

【0020】上記式(2)のアルコキシ基含有シロキサンは、ケイ素原子数が2~6、特に2~4であることが好ましく、また、25℃で300mm²/s以下の粘度を有しているものが好ましく、特に1~100mm²/sの粘度を有するものが好適である。

【0021】本発明の(C)成分は、下記一般式(3)



等が挙げられる。これらの中で特に、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランあるいは3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが好適に用いられる。

【0024】上記(A)、(B)及び(C)成分の使用割合は、(A)成分1~30部、好ましくは5~20部、(B)成分70~90部、好ましくは70~80部、(C)成分1~20部、好ましくは10~20部である。(A)成分が少なすぎると撥水性が悪くなり、多すぎると水溶液にした時の安定性が悪くなることがある。(B)成分が少なすぎると撥水耐久性が悪くなり、多すぎると撥水性が悪くなることがある。(C)成分が少なすぎると水溶性が悪くなり、多すぎると撥水性が悪く、また濡れ斑等も発生することがある。

【0025】これら(A)、(B)及び(C)成分を用いて水溶性有機ケイ素化合物を製造するには、有機酸又は無機酸の存在下で共加水分解させればよい。この場合、有機ケイ素化合物の安定性より、最初に(A)成分を有機酸あるいは無機酸の存在下で加水分解し、この(A)成分の加水分解物と(B)成分を混合し、有機酸あるいは無機酸の存在下、水を加えて更に加水分解させ、最後に(C)成分と反応させることが好ましい。

【0026】まず(A)成分を加水分解する際に使用される有機酸及び無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、シュウ酸及びマレイン酸などから選ばれる少なくとも1種の酸が用いられるが、特に好適なのは酢酸、プロピオン酸である。この酸の使用量は、(A)成分100部に対して2~40部、特に3~15部が好適である。

【0027】加水分解の際は適度に溶剤で希釈した状態で行うのが好ましい。溶剤としては、アルコール系溶剤が好適であり、特にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、第三ブチルアルコールが好適である。この溶剤の使用量は、(A)成分100部に対して50~300部、特に70~200部が好ましい。溶剤の使用量が50部より少ないと、縮合が進んでしまう場合があり、また、300部を超えると、加水分解に時間がかかり好ましくない場合がある。

【0028】また、(A)成分を加水分解させるために加える水量は、(A)成分1モルに対し1~4モル量、特に2~3.5モル量が好適である。加える水量が1モ

ル量より少ないとアルコキシ基が多く残存してしまう場合があり、3. 5モル量を超えると縮合が進行しすぎるため好ましくない場合がある。

【0029】(A)成分を加水分解させる際の反応条件は、反応温度10~40℃、特に20~30℃がよく、反応時間は1~3時間で加水分解反応させるのがよい。

【0030】次に、このような方法により加水分解された(A)成分の加水分解物と(B)成分とを混合させる。この際、(B)成分を溶剤で希釈しておいてもよい。溶剤としては、上記と同様のアルコール系溶剤が好適に用いられる。溶剤の使用量は、(B)成分100部に対して0~300部、特に50~200部が好ましい。

【0031】(A)成分の加水分解物と(B)成分との混合の際の温度は10~40℃、特に20~30℃がよく、1~3時間で混合させるのがよい。

【0032】更に、(A)成分の加水分解物と(B)成分との混合物を加水分解させる際は、水と共に有機酸又は無機酸を同時に加えることが望ましい。有機酸又は無機酸としては、上記(A)成分の加水分解に使用できるものと同様のものが使用できる。

【0033】この場合、有機酸又は無機酸の使用量は、(B)成分100部に対して2~40部、特に3~15部が好適である。また、加える水量は、(B)成分1モルに対し0.5~1.5モル量が好ましく、特に好ましくは0.6~1モル量である。水量が0.5モル量未満であるとあまり加水分解されず、最終生成物の水溶性・水溶液の保存安定性が悪化する場合があり、水量が1.5モル量を超えると縮合が進行しすぎるため、多孔性材料への含浸性が悪化する場合がある。

【0034】この加水分解の反応条件は、反応温度10~40℃、特に20~30℃がよく、反応時間は1~3時間が望ましい。

【0035】次に、以上で得られた(A)成分の加水分解物と(B)成分との加水分解物と、(C)成分とを反応させる。なお、反応条件は、反応温度60~100℃、反応時間1~3時間が好ましい。反応終了後は、溶剤の沸点以上まで温度を上げ、溶剤を留去させることが望ましい。上記方法で製造できる反応生成物は、重量平均分子量が500~5000、特に1000~2000の範囲であることが望ましい。

【0036】本発明の有機ケイ素化合物は、上述した方法で得られる(A)、(B)及び(C)成分の共加水分解・縮合反応生成物からなるものであり、(B)成分を主剤として用いることにより、分子量が適度に制御され、多孔性材料への浸透性もよくなり、かつ撥水耐久性も向上する。更に、材料表面での揮散も抑えられるため、水濡れ、汚れの付着、凍害によるポップアップ等が生じ難くなる。また、水に希釈した際も、水中での重合反応が抑えられ、保存安定性も向上する。しかし、この

(B)成分を用いずに例えば(A)及び(C)成分だけで製造すると、重合が進行しすぎるため、水に溶解しづらくなり、外観が悪化する。また、この時(A)成分を炭素数7個未満のもので製造した場合、水溶性、外観はよいが、撥水性、撥水耐久性が悪化する。

【0037】更に、(C)成分は水溶性を付与する成分であり、これがないと水に溶解しない。また、(B)成分を主剤とすることにより、この(C)成分の使用量を低減させることができるため、黄変性も低減することができる。

【0038】本発明の水溶性有機ケイ素化合物は、吸水防止剤として無機系多孔性材料、木材や合成木材などの基材に塗布することができ、また種々の塗料や仕上材のプライマーとして好適である。

【0039】ここで、多孔性材料としては、例えば多孔性土木建築材料、具体的には、打放しコンクリート、軽量コンクリート、プレキャストコンクリート、軽量発泡コンクリート(ALC)、モルタル、目地モルタル、石綿セメント板、パルプセメント板、木毛セメント板、ガラス繊維入りセメント板(GRC)、カーボン繊維入りセメント板、ケイ酸カルシウム板、石膏ボード、ハードボード、しっくい、石膏プラスター、ドロマイトプラスター、ブロック、レンガ、タイル、瓦、天然石、人工石、ガラスウール、ロックウール、セラミックファイバーなど無機質材料を主成分とする材料、木材、合成木材、パーティクルボードなど有機質材料を主成分とする材料が挙げられる。

【0040】本発明の有機ケイ素化合物を吸水防止剤として上記多孔性材料に処理する際は、水にて1~50重量%、好ましくは3~20重量%に希釈して使用される。1重量%より薄く希釈されると本来の性能が発揮されないだけでなく、多量に塗布しなければならないので乾燥に時間を要する場合があり、また、50重量%よりも濃度が高い場合は、希釈が十分に行われず、粘性が高くなって多孔性材料への含浸性が悪くなり、塗り斑や変色が生じる場合がある。

【0041】本発明の有機ケイ素化合物を水で希釈する際には、防錆剤、防カビ剤、防蟻剤、あるいはカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール(PVA)、水溶性アクリル樹脂、SBRラテックス、コロイダルシリカなどを副次的に添加してもよい。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0042】本発明の有機ケイ素化合物の水希釈液を上記多孔性材料に塗布するには、ローラー、刷毛、スプレー等を用い、場合によっては浸漬法によってもよい。また乾燥方法としては、室温下に放置してもよいし、天日乾燥、加熱乾燥によってもよい。

【0043】このようにして多孔性材料に含浸された本発明の有機ケイ素化合物は、加水分解反応、縮合反応に

より、強固にかつ優れた撥水層又は吸水防止層を形成する。本発明の有機ケイ素化合物は、雨水の漏水、酸性雨による材料の劣化、汚れのしみ込み、海水による塩害、寒冷地における凍害、材料中の塩の溶出による白華など水に起因する種々の問題点の解決に役立つばかりでなく、種々の塗料や仕上材の下地防水プライマーとしても優れている。

【0044】

【実施例】以下、実施例、比較例及び使用例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限

【0045】〔実施例1〕デシルトリメトキシシラン10.5g(0.04モル)、メタノール8.8g、酢酸0.8g及び水2.2g(0.12モル)を混合し、25℃で1時間攪拌し、透明溶液を得た。

【0046】冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた500mlの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー85g(ダイマー換算で0.37モル)及びメタノール170gを入れ攪拌しているところに上記デシルトリメトキシシラン加水分解物を滴下し、25℃で1時間攪拌した。その後、酢酸5.1g及び水6.7g(0.37モル)を投入し、25℃で1時間更に攪拌した。そこにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン17.8g(0.08モル)を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して1時間反応後、エステルアダプターにて、内温が110℃になるまでメタノールを留去し、薄黄色透明溶液を得た(重量平均分子量1300)(No.1)。

【0047】〔実施例2〕デシルトリメトキシシラン21.0g(0.08モル)、メタノール17.6g、酢酸1.6g及び水4.4g(0.24モル)を混合し、25℃で1時間攪拌し、透明溶液を得た。

【0048】冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた500mlの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー85g(ダイマー換算で0.37モル)及びメタノール170gを入れ攪拌しているところに上記デシルトリメトキシシラン加水分解物を滴下し、25℃で1時間攪拌した。その後、酢酸10.2g及び水5.8g(0.32モル)を投入し、25℃で1時間更に攪拌した。そこにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン17.8g(0.08モル)を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して1時間反応後、エステルアダプターにて、内温が110℃になるまでメタノールを留去し、薄黄色透明溶液を得た(重量平均分子量1500)(No.2)。

【0049】〔比較例1〕ヘキシルトリメトキシシラン8.2g(0.04モル)、メタノール5.5g、酢酸0.6g及び水2.2g(0.12モル)を混合し、25℃で1時間攪拌し、透明溶液を得た。

【0050】冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた50

0mlの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー85g(ダイマー換算で0.37モル)及びメタノール170gを入れ攪拌しているところに上記ヘキシルトリメトキシシラン加水分解物を滴下し、25℃で1時間攪拌した。その後、酢酸5.1g及び水6.7g(0.37モル)を投入し、25℃で1時間更に攪拌した。そこにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン17.8g(0.08モル)を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して1時間反応後、エステルアダプターにて、内温が110℃になるまでメタノールを留去し、薄黄色透明溶液を得た(重量平均分子量1000)(No.3)。

【0051】〔比較例2〕プロピルトリメトキシシラン6.6g(0.04モル)、メタノール3.0g、酢酸0.4g及び水2.2g(0.12モル)を混合し、25℃で1時間攪拌し、透明溶液を得た。

【0052】冷却管、温度計及び滴下漏斗を備えた500mlの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシランのオリゴマー85g(ダイマー換算で0.37モル)及びメタノール170gを入れ攪拌しているところに上記プロピルトリメトキシシラン加水分解物を滴下し、25℃で1時間攪拌した。その後、酢酸5.1g及び水6.7g(0.37モル)を投入し、25℃で1時間更に攪拌した。そこにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン17.8g(0.08モル)を滴下した。その後、メタノールの還流温度まで加熱して1時間反応後、エステルアダプターにて、内温が110℃になるまでメタノールを留去し、薄黄色透明溶液を得た(重量平均分子量700)(No.4)。

【0053】〔比較例3〕アスピレーター、温度計を備えた500mlの四つ口フラスコにメチルトリメトキシシラン136g(1.0モル)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン22.0g(1.0モル)及び水43.2g(2.4モル)を入れ、加熱攪拌しながらアスピレーターでストリップして60℃にし、薄黄色透明溶液を得た(重量平均分子量900)(No.5)。

【0054】〔使用例1〕表1に示すように実施例、比較例で得られた水溶性有機ケイ素化合物20部を水80部で希釈し、モルタルに浸漬養生後、室温で1週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについての表面状態、吸水防止性、浸透深さ及び撥水性について各性能試験を下記方法で行った。結果を表1に示す。

(a) 表面状態、吸水防止性能

JISモルタル(50×50×25mm)の全面に有機ケイ素化合物が100g/m²になるように5分間浸漬し、50%RHの雰囲気下で7日間養生させた。その後、目視にてこのものの表面状態を観察した。評価基準は下記の通りである。引き続き、この供試体を水道水中に28日間浸漬させ、次式にて吸水率を算出した。

表面状態評価基準

○：濡れ色なし、×：濡れ色あり

吸水率(%) = [{ (吸水後のモルタル重量) - (吸水前のモルタル重量) } / (吸水前のモルタル重量)] × 100

(b) 浸透深さ

上記(a)試験と同様に浸漬養生した供試体を2つに切断(縦断)し、切断面に水をかけて硬化層を見易くし、表面からの浸透深さを測定した。

*

* (c) 撥水性

上記(a)試験と同様に浸漬養生した供試体の表面に0.5ccの水滴を落とし、状態観察を行った。評価基準は次の通りである。

評価基準

○：接触角大(撥水性良好)、△：接触角中、×：吸水される

【0055】

【表1】

サンプルNo.		水溶性有機ケイ素化合物	表面状態	吸水率 (重量%)	浸透深さ (mm)	撥水性
本発明品	1	No.1	○	1.7	3.0	○
	2	No.2	○	1.2	2.5	○
比較品	3	No.3	○	4.4	0.5	△
	4	No.4	×	5.9	0	×
	5	No.5	×	6.0	0.5	×

【0056】〔使用例2〕表2に示すように実施例、比較例で得られた水溶性有機ケイ素化合物20部を水80部で希釈し、レンガに浸漬養生後、室温で1週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについての表面状態、吸水防止性、浸透深さ及び撥水性について各性能試験を下記方法で行った。結果を表2に示す。

(a) 表面状態、吸水防止性能

レンガ(50×50×25mm)の全面に有機ケイ素化合物が100g/m²になるように5分間浸漬し、50%RHの雰囲気下で7日間養生させた。その後、目視にてこのものの表面状態を観察した。評価基準は下記の通りである。引き続き、この供試体を水道水中に28日間浸漬させ、次式にて吸水率を算出した。

表面状態評価基準

○：濡れ色なし、×：濡れ色あり

*

20※吸水率(%) = [{ (吸水後のレンガ重量) - (吸水前のレンガ重量) } / (吸水前のレンガ重量)] × 100

(b) 浸透深さ

上記(a)試験と同様に浸漬養生した供試体を2つに切断(縦断)し、切断面に水をかけて硬化層を見易くし、表面からの浸透深さを測定した。

(c) 撥水性

上記(a)試験と同様に浸漬養生した供試体の表面に0.5ccの水滴を落とし、状態観察を行った。評価基準は次の通りである。

評価基準

○：接触角大(撥水性良好)、△：接触角中、×：吸水される

【0057】

【表2】

サンプルNo.		水溶性有機ケイ素化合物	表面状態	吸水率 (重量%)	浸透深さ (mm)	撥水性
本発明品	6	No.1	○	0.6	7.0	○
	7	No.2	○	0.5	6.5	○
比較品	8	No.3	○	5.3	0.5	△
	9	No.4	×	5.6	0.5	×
	10	No.5	×	6.0	0.5	×

【0058】〔使用例3〕表3に示すように実施例で得られた水溶性有機ケイ素化合物10部を水90部で希釈し、木材に浸漬養生後、室温で1週間風乾し、評価用サンプルを作製した。このサンプルについての表面変色、吸水防止性についての試験を下記方法で行った。結果を表3に示す。

※表面変色、吸水防止性能

ヒノキ材(30×30×100mm)の全面に化合物を常温常圧で24時間浸漬処理し、その後室温で7日間養生後、目視にて表面の変色(黄変)を観察した。評価基準は下記の通りである。引き続き、この供試体を水道水中に24時間全面浸漬させ、次式にて吸水率を算出し

た。

表面変色性

○：変色なし、△：やや変色あり、×：変色

吸水率 (%) = [{ (吸水後の木片重量) - (吸水前の*

*木片重量) } / (吸水前の木片重量)] × 100

【0059】

【表3】

サンプルNo.		水溶性有機ケイ素化合物	表面変色性	吸水率 (重量%)
本 発 明 品	11	No.1	△	10.0
	12	No.2	○	9.0
比 較 品	13	No.3	×	22.0
	14	No.4	×	24.5
	15	No.5	×	26.0
	16	- (水道水使用)	○	30.0

【0060】

【発明の効果】本発明で得られる水溶性有機ケイ素化合物は、優れた水溶性と保存安定性を有し、水に希釈するだけで多孔性材料に対する吸水防止剤として使用でき、※

※この多孔性材料に塗布又は含浸して優れた撥水性、吸水防止効果を与える。また、本発明の製造方法によれば、かかる水溶性有機ケイ素化合物を確実に製造し得る。

フロントページの続き

(72)発明者 一戸 省二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内